

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

2 805 204

(21) N° d'enregistrement national :

01 02131

(51) Int Cl<sup>7</sup> : B 41 M 5/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.02.01.

(30) Priorité : 17.02.00 JP 00039981.

(71) Demandeur(s) : DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD — JP.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.08.01 Bulletin 01/34.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : SUMITA KATSUHIKO et OMURA MASAYA.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) FEUILLE RECEPTRICE D'IMAGE COMPORTANT UNE COUCHE POREUSE.

(57) L'invention concerne une feuille réceptrice d'image. Elle se rapporte à une feuille comportant au moins une couche poreuse qui contient un acide organique ayant une solubilité de 0, 01 à 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C. Elle forme un stratifié dans lequel la couche poreuse est formée sur une face au moins d'un substrat, ou un support poreux. L'acide organique est un acide polycarboxylique aromatique. La dimension moyenne des pores de la couche poreuse est comprise entre 0, 005 et 10 µm. La couche poreuse contient 1 à 100 parties en poids de l'acide organique pour 100 parties en poids d'un polymère hydrophile. Le polymère hydrophile est formé d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par un dérivé de la cellulose, un polymère de la série vinylique et un polymère de la série des polysulfones. De préférence, la couche poreuse a une structure formée par séparation de microphases à la suite d'une conversion de phases.

Application aux feuilles réceptrices d'image convenant à l'enregistrement à jets d'encre.



La présente invention concerne une feuille réceptrice d'image convenant à l'enregistrement à jets d'encre, un procédé pour sa production, et un procédé d'enregistrement d'une image à l'aide d'une telle feuille.

5 Récemment, le système d'enregistrement à jets d'encre a rapidement rencontré un grand succès et a été adopté pour les imprimantes de bureau ou personnelles et les imprimantes de grande largeur pour l'impression de bannières, car il s'applique facilement à la production d'images en couleurs 10 véritables, il est peu bruyant, il donne une excellente qualité d'impression et il est peu coûteux. L'impression à jets d'encre nécessite l'utilisation d'une encre à faible taux de séchage afin que les buses d'injection d'encre ne se bouchent pas. En outre, pour des raisons de sécurité et 15 d'aptitude à l'enregistrement en général, on utilise essentiellement une encre à base aqueuse. Des gouttelettes d'encre sont projetées par une tête à buses d'injection vers une feuille d'enregistrement, si bien qu'il est primordial que la feuille absorbe rapidement l'encre pour enregistrer 20 une image.

Par exemple, dans le cas d'une feuille réceptrice d'image ayant une mauvaise absorption d'encre si bien que, après l'enregistrement, l'encre reste longtemps à la surface de la matière réceptrice d'encre, sans sécher ni être fixée, et l'image enregistrée est tachée parce que sa propre encre est au contact d'un rouleau d'avance de l'appareil d'enregistrement ou d'un opérateur ou d'autres feuilles placées sur elle. En outre, dans les régions d'image de haute densité, des encres appliquées en grandes quantités ne sont 25 pas absorbées et se mélangent, si bien qu'elles détériorent la qualité d'image ou de caractères enregistrés ou des encres peuvent couler le long de la surface de la matière réceptrice d'image.

On a avancé plusieurs propositions pour la solution de 30 ces problèmes, dans la technique antérieure. Par exemple, les demandes mises à l'inspection publique de brevet japonais n° 174 381/1984 et 224 578/1985 (JP-A-59-174 381 et JP-A-60-224 578) proposent la formation d'une couche

réceptrice d'encre sur un support à l'aide d'un polymère hydrophile, tel que l'amidon, un dérivé cellulosique hydro-soluble et l'alcool polyvinyle. Bien que cette feuille réceptrice d'image donne satisfaction au point de vue de 5 l'absorption d'encre, la résistance à l'eau de la couche réceptrice d'encre elle-même est mauvaise, si bien que la couche réceptrice d'encre ou les régions enregistrées se dissolvent dans l'eau, ou la surface du matériau devient visqueuse, provoquant ainsi un collage des feuilles lors- 10 qu'elles sont empilées.

En outre, la demande publiée de brevet japonais n° 72 460/1991 (JP-B-3-72 460) propose un procédé d'amélioration de la résistance au collage, selon lequel une feuille est constituée d'une couche de surface perméable à l'encre et d'une sous-couche absorbant l'encre. La sous-couche absorbe l'encre si bien que la surface de la feuille ne colle pas. Cependant, comme l'encre traverse la couche de surface et est absorbée par la sous-couche, cette infiltration de l'encre profondément dans la feuille d'enregistrement non seulement rend difficile l'obtention de couleurs profondes dans les régions enregistrées, mais aussi provoque 15 une séparation facile de la couche de surface et de la sous-couche à leur interface. De plus, la résistance à l'eau de la sous-couche est aussi mauvaise. 20

On a aussi proposé la disposition d'une couche poreuse sur une couche d'absorption d'encre, afin qu'elle puisse absorber l'encre par un phénomène capillaire. Par exemple, les demandes mises à l'inspection publique de brevet japonais n° 110 287/1983 et 51 470/1993 (JP-A-58-110 287 et 30 JP-A-5-51 470) proposent des feuilles d'enregistrement constituées d'un support et d'une couche poreuse formée sur lui, la couche poreuse étant un agrégat de fines particules, par exemple de silice, dont les pores sont formés par les espaces entre les particules. Ces feuilles d'enregistrement 35 ont de bonnes propriétés d'absorption d'encre, mais ont de mauvaises propriétés de transparence ou de brillant de surface à cause de la diffusion de la lumière par les particules. En conséquence, ces feuilles ne conviennent pas

aux rétroprojecteurs qui nécessitent des diapositives ou pour une impression d'images de haute qualité, par exemple de photographies, nécessitant une surface très brillante sur le matériau d'enregistrement. En outre, leur capacité d'absorption d'encre est aussi insuffisante. La demande mise à l'inspection publique de brevet japonais n° 278 417/1998 (JP-A-10-278 417) a proposé une feuille d'enregistrement dans laquelle une couche poreuse est disposée sur une couche d'absorption d'encre formée sur un support, mais cette feuille ne donne pas non plus satisfaction dans l'impression d'images de haute qualité.

En outre, la demande mise à l'inspection publique de brevet japonais n° 233 569/2000 (JP-A-2000-233 569) décrit une feuille d'enregistrement formée d'un film poreux ayant une structure de réseau tridimensionnel constituée de parties granulaires et de parties de liaison analogues à des fils qui leur sont raccordées, et un acide polycarboxylique hydrosoluble, tel que l'acide maléique, est incorporé au film poreux et/ou à une couche d'absorption d'encre, mais la définition d'image ou netteté de cette feuille d'enregistrement est encore insuffisante.

La demande mise à l'inspection publique de brevet japonais n° 86 251/1986 (JP-A-61-86 251) propose une feuille d'enregistrement composée d'une couche d'absorption d'encre associée à une mince couche de matière plastique poreuse. Cette mince couche de matière plastique poreuse est formée d'une matière plastique hydrophobe, telle que le polyéthylène ou le polypropylène, et la perméabilité à l'encre de cette feuille d'enregistrement n'est pas suffisante pour que celle-ci puisse être utilisée dans l'impression à jets d'encre dans laquelle une encre à base aqueuse est en général utilisée. En outre, comme la mince couche de matière plastique poreuse est collée sur la couche d'absorption d'encre par thermocompression, ses pores peuvent être écrasés ou déformés.

D'autre part, dans le cas de l'impression à jets d'encre d'une image sur une étoffe, telle qu'un tissu, habituellement, une image est imprimée par des jets d'encre

à la surface de l'étoffe munie de la couche précitée d'absorption d'encre. Dans une variante, après qu'une image a été imprimée sur une couche d'absorption d'encre, contenant une résine adhésive thermofusible, d'une feuille d'enregistrement, la couche est reportée thermiquement sur l'étoffe. Cependant, ces techniques posent un problème car la couche d'absorption d'encre salit la texture de l'étoffe.

5 Ainsi, l'invention a pour objet la mise à disposition d'une feuille réceptrice d'image ayant d'excellentes propriétés d'absorption d'encre et de résistance au collage et possédant d'excellentes propriétés de brillant de surface, de netteté et de reproductibilité de couleurs des images enregistrées, ainsi qu'un procédé pour sa production.

10 L'invention concerne aussi une feuille réceptrice d'image ayant d'excellentes propriétés non seulement d'absorption d'encre et de résistance au collage, mais aussi de texture, ainsi qu'un procédé pour sa production.

15 L'invention concerne aussi une feuille réceptrice d'image qui donne une image possédant d'excellentes propriétés de résistance à l'eau et aux intempéries, ainsi qu'un procédé pour sa production.

20 L'invention concerne aussi une feuille réceptrice d'image ayant une résistance convenable d'adhérence entre une couche réceptrice d'encre et un substrat, ainsi que d'excellentes propriétés de dissociation, ainsi qu'un procédé pour sa production.

25 L'invention concerne aussi un procédé de formation d'une image enregistrée avec d'excellentes propriétés de netteté et de reproductibilité des couleurs.

30 Les inventeurs ont consacré des études importantes et étendues à la solution des problèmes précités et ont découvert finalement que l'incorporation d'un acide organique particulier à une couche poreuse d'une feuille réceptrice d'image constituée de la couche poreuse augmentait notablement non seulement les propriétés d'absorption et de résistance au collage du matériau portant l'image, mais aussi les propriétés de brillant de surface et de

nettété des images enregistrées. L'invention a été réalisée sur la base de cette découverte.

Ainsi, la feuille réceptrice d'image selon l'invention comporte au moins une couche poreuse qui contient un acide organique dont la solubilité est comprise entre 0,01 et 2 g pour 100 g d'eau à 20 °C. La feuille réceptrice d'image peut être un stratifié composé d'un substrat et d'une couche poreuse placée d'un côté au moins du substrat, ou peut être constituée d'un support poreux. Il est préférable d'utiliser, comme acide organique, un acide polycarboxylique aromatique, notamment un acide dicarboxylique aromatique. La dimension moyenne des pores de la couche poreuse est d'environ 0,005 à 10 µm. La feuille réceptrice d'image peut avoir une couche poreuse formée d'un polymère hydrophile (en particulier un dérivé cellulosique, un polymère de la série des produits vinyliques, et un polymère de la série des polysulfones), d'un côté au moins du substrat. Dans le cas où la couche poreuse contient l'acide organique, la proportion d'acide, pour 100 parties en poids du polymère hydrophile, est d'environ 1 à 100 parties en poids et de préférence d'environ 2 à 100 parties en poids. La couche poreuse peut être séparable du substrat, et la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat peut être comprise entre environ 0,01 et 4,9 N/15 mm. La feuille réceptrice d'image, après impression, peut correspondre à la formule suivante (1) :

$$|F_p - F_n| < 1,47 \text{ N/15 mm}$$

$F_n$  étant la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat dans une région n'ayant pas d'image et  $F_p$  étant cette résistance dans la région portant l'image.

La feuille réceptrice d'image décrite précédemment peut être d'un type composé d'un support poreux qui est utilisé lui-même comme couche poreuse, sur une face au moins duquel peut être appliqué l'acide organique. La quantité d'acide organique qui lui est appliqué, déterminée sur les matières sèches, est habituellement d'environ 0,05 g/m<sup>2</sup> et plus et de préférence d'environ 0,05 à 1 g/m<sup>2</sup>. Le support poreux peut

être une feuille de matière plastique poreuse ou une étoffe (par exemple un tissu ou un non-tissé).

L'invention concerne aussi un procédé de production d'une feuille réceptrice d'image comportant au moins une couche poreuse, dans laquelle un acide organique ayant une solubilité comprise entre 0,01 et 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C est incorporé à la couche poreuse de la feuille réceptrice d'image. Dans ce procédé de fabrication, la couche poreuse peut être formée par revêtement d'un agent de dopage 5 contenant un polymère hydrophile, de bon et mauvais solvants du polymère hydrophile, et l'acide organique précité, d'un côté au moins de la feuille de substrat, la couche résultante étant alors soumise à une conversion de phase. Dans une variante, le procédé comprend la formation de la 10 couche poreuse par dépôt d'un agent de dopage contenant un polymère hydrophile et du polymère hydrophile sur une face au moins d'une feuille de substrat, l'application à la couche résultante d'une conversion de phase, le dépôt sur la couche ayant subi la conversion de phase d'un agent de 15 revêtement contenant l'acide organique précité, et l'extrac- 20 tion du solvant de l'agent de revêtement. En outre, l'acide organique ayant la solubilité indiquée précédemment peut être appliqué (par revêtement ou par immersion) sur une face au moins du support poreux.

L'invention concerne aussi un procédé de formation 25 d'une image à enregistrer dans lequel l'image (en particu- lier une image imprimée avec une encre à base aqueuse) est enregistrée sur la couche poreuse de la feuille réceptrice d'image (un matériau de formation d'image dans lequel la 30 couche poreuse est formée d'un côté au moins d'un substrat), puis la couche poreuse est séparée du substrat, et un procédé dans lequel une image est enregistrée sur la couche 35 poreuse de la feuille réceptrice d'image précitée, une feuille de couverture est collée sur la couche poreuse et la feuille de couverture et la couche poreuse sont séparées du substrat ou dissociées.

La feuille réceptrice d'image selon l'invention doit seulement comprendre au moins une feuille poreuse. Par

exemple, la feuille réceptrice d'image selon l'invention peut être un stratifié comprenant un substrat et une couche poreuse placée sur une face au moins du substrat, ou peut être constituée d'un substrat poreux.

5 Substrat du stratifié

Le matériau du substrat n'est l'objet d'aucune restriction particulière. Des exemples de substrat sont le papier, le papier couché, le papier synthétique, un non-tissé, et des films ou feuilles de matière plastique, bien que le substrat utilisé soit de préférence le papier, le papier couché ou un film ou une feuille de matière plastique, pour des raisons de résistance mécanique et de commodité en pratique.

Des exemples de papier et de papier couché sont un papier sans bois, le papier "Kent" et le papier à dessin.

15 Des exemples du polymère constituant le papier de synthèse ou le film ou la feuille de matière plastique sont les polymères oléfiniques (par exemple le polypropylène), les polymères contenant un halogène (par exemple le chlorure de polyvinyle), les résines de styrène (par exemple le polystyrène, le polystyrène armé de caoutchouc, les résines ABS), les résines cellulosiques (les dérivés de la cellulose, tels que l'acétate de cellulose), les résines de la série des polyesters (tels que le téréphthalate de polyéthylène, le téréphthalate de polybutylène, le naphtalate de polyéthylène, et le naphtalate de polybutylène), les résines de la série des polycarbonates (par exemple un polycarbonate à base de bisphénol-A), et des résines de la série des polyamides (par exemple des polyamides aromatiques tels que le "Nylon 6"). Des copolymères, mélanges et produits réticulés correspondants peuvent aussi être utilisés. Parmi eux, et pour des raisons par exemple de résistance mécanique et de commodité d'utilisation, il est préférable d'utiliser les résines de la série des polyesters, notamment des résines de la série des arylates de polyalkylène tels que le téréphthalate de polyéthylène. De telles résines peuvent être utilisées seules ou en combinaison, ou sous forme d'un film à une seule couche ou d'un film stratifié.

Le cas échéant, un antioxydant, un agent stabilisant à la chaleur, un lubrifiant, un pigment, un agent absorbant les ultraviolets et d'autres adjuvants peuvent être ajoutés au film ou à la feuille de matière plastique. De plus, le substrat peut être soumis à un traitement de décharge par effluves ou par application d'une sous-couche afin que l'adhérence de la couche poreuse soit meilleure.

Si l'on considère que la production d'une image comporte habituellement l'insertion du matériau résultant d'enregistrement dans une imprimante à jets d'encre, l'épaisseur du substrat doit être par exemple d'environ 20 à 200  $\mu\text{m}$  et de préférence d'environ 50 à 170  $\mu\text{m}$ , et très avantageusement d'environ 80 à 150  $\mu\text{m}$ .

#### Couche poreuse du stratifié

Le polymère formant la couche poreuse n'est soumis à aucune restriction particulière, dans la mesure où la couche poreuse résultante donne une mouillabilité élevée vis-à-vis de l'encre, et on peut utiliser diverses résines (thermoplastiques ou thermodurcissables). On utilise habituellement une résine thermoplastique. Les résines et polymères suivants sont des exemples de résines thermoplastiques.

##### (1) Résines cellulosiques (dérivés de la cellulose)

Des esters de cellulose [par exemple des esters d'acide organique, tels que l'acétate, le propionate, le butyrate, l'acétopropionate et l'acétobutyrate de cellulose, des esters d'acide minéral, tels que le nitrate, le sulfate ou le phosphate de cellulose, et des esters d'acides mixtes, tels que l'acétate-nitrate de cellulose]

Des éthers de cellulose [par exemple la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'isopropylcellulose, la butylcellulose, la benzylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, la carboxyéthylcellulose, la cyanoéthylcellulose]

##### (2) Polymères de la série vinylique

Des polymères oléfiniques [par exemple des homopolymères ou copolymères d'oléfines (par exemple le polyéthylène le polypropylène, le poly-1-butène, le polyisobutène, le polybutadiène, le polyisoprène, le polyallène, un copolymère

d'éthylène-propylène), des copolymères d'oléfines avec des monomères copolymérisables (par exemple un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, un copolymère d'éthylène et d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, et des 5 polyoléfines modifiées)]

Des polymères vinyliques contenant un halogène [par exemple des homopolymères ou copolymères de monomères vinyliques contenant un halogène (par exemple le chlorure de polyvinyle), des copolymères de monomères vinyliques contenant un halogène avec des monomères copolymérisables (par 10 exemple un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acétate de vinyle, un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acide acrylique ou méthacrylique, et un copolymère de 15 chlorure de vinylidène et d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique)]

Des polymères de la série des esters vinyliques et leurs dérivés [par exemple l'acétate de vinyle, l'alcool polyvinylique, un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, des polymères de la série des acétals polyvinyliques (par exemple le formal, l'acétal ou le butyral polyvinylique)]

Des polymères de la série vinylique hétérocyclique [par exemple la polyvinylpyrrolidone et la polyvinylpyridine]

Des polymères de la série vinylique aromatique [par exemple des polymères de styrène (par exemple le polystyrène, le polystyrène armé de caoutchouc, les résines ABS), des copolymères de monomères vinyliques aromatiques avec des monomères copolymérisables (par exemple des copolymères de styrène et de méthacrylate d'alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone, un copolymère de styrène et d'anhydride maléique ou un copolymère de styrène et de maléimide)]

Des polymères de la série des alcools allyliques (par exemple des copolymères d'alcool allylique et d'un éther alkylvinylique ayant 1 à 6 atomes de carbone)

Des cétones polyvinyliques [par exemple la polyvinylméthylcétone, la polyvinylméthylisobutylcétone, et la polyméthylisopropénylcétone]

Des polymères de la série des éthers vinyliques [par exemple le polyméthylvinyléther, et un copolymère de méthylvinyléther et d'anhydride maléique]

5 Des polymères acryliques ou méthacryliques [par exemple des homopolymères ou copolymères de monomères acryliques ou méthacryliques (par exemple l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, des monomères d'acrylate et de méthacrylate), des copolymères de monomères acryliques ou méthacryliques avec des monomères copolymérisables (des monomères de la série 10 vinylique tels que les monomères de la série des esters vinyliques, des monomères de la série vinylique hétérocyclique tels que la vinylpyrrolidone, des monomères vinyliques aromatiques, des acides dicarboxyliques insaturés polymérisables et leurs dérivés)]

15 (3) Polymères de la série des polysulfones

Des polysulfones (par exemple la polyhexaméthylènesulfone), une polysulfone sulfonée, une polyéthersulfone, des polymères ayant le groupe de liaison  $-\text{SO}_2-$  dans leur molécule

20 (4) Polymères de la série des polyesters

Des téréphthalates de polyalkylène (par exemple des homopolyesters et des copolyesters, contenant le téréphthalate de 1,4-cyclohexanediméthylène, le téréphthalate d'éthylène ou le téréphthalate de butylène), les naphtalates de 25 polyalkylène (par exemple les homopolymères et copolymères d'esters contenant du naphtalate d'éthylène ou de butylène), et d'autres

(5) Polymères de la série des polyamides

Des polyamides aliphatiques (par exemple les "Nylon" 30 6, 66, 610, 612, 11 et 12)

(6) Polymères de la série des polycarbonates

Des polymères qui peuvent être obtenus par réaction entre un composé dihydroxylé, tel que le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane (bisphénol A) et du phosgène ou un diester 35 carbonique tel que le carbonate de diméthyle

## (7) Polymères de la série des polyuréthannes

Des polymères qui peuvent être obtenus par réaction entre un polyisocyanate, tel que le diisocyanate de tolylène, avec un polyol, tel qu'un polyéthylèneglycol

## 5 (8) Polymères dérivés d'époxydes

Des polyalkylèneglycol (par exemple le polyéthylène-glycol, le polypropylèneglycol) et des résines époxydes (par exemple des résines époxydes de la série des éthers, telles que les résines époxydes à base de bisphénol et les résines époxydes de la série des novolaques, et des résines époxydes de la série des amines)

10 Ces polymères peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

15 Le polymère constituant la couche poreuse n'est pas soumis à des restrictions particulières dans la mesure où la mouillabilité de la surface de la couche ou des pores vis-à-vis de l'encre est élevée, et le polymère est sélectionné en fonction du type de l'encre à utiliser. Les encres utilisées en général sont à base aqueuse. Dans ce cas, parmi les 20 polymères énoncés, les polymères hydrophiles sont particulièrement avantageux. Par ailleurs, les polymères auxquels se réfère l'expression "polymères hydrophiles" sont ceux qui présentent un angle de contact avec l'eau inférieur à 80° (de préférence environ 0 à 60° et notamment d'environ 0 à 25 40°). Si l'on suppose qu'une goutte d'eau est placée à la surface du polymère à température ambiante, l'angle de contact est celui des angles séparés par la tangente à la surface de l'eau au point où la goutte d'eau cesse de s'étaler avec l'intersection de la surface du polymère, qui 30 est du côté de la goutte d'eau.

Des exemples de tels polymères hydrophiles sont les dérivés cellulosiques [par exemple des esters cellulosiques tels que des acétates de cellulose (par exemple le diacétate de cellulose, le triacétate de cellulose), le propionate de cellulose et le nitrate de cellulose, et des éthers cellulosiques tels que l'éthylcellulose], les polymères de la série vinylique [par exemple les polymères acryliques et 35 méthacryliques et les acrylates et méthacrylates tels que le

5 méthacrylate de polyméthyle, le polyacrylonitrile, les copolymères d'acrylonitrile et de vinylpyrrolidone (par exemple des copolymères ayant une teneur en acrylonitrile comprise entre environ 50 et 99,9 %), le polyacrylamide, le poly-N-méthylacrylamide], la polyvinylpyrrolidone, les polymères de la série des éthers vinyliques (tels que le polyméthylvinyléther, le copolymère de méthylvinyléther et d'anhydride maléique), les polymères de la série de l'acétate de vinyle et leurs dérivés (par exemple l'acétate 10 de polyvinyle et ses produits partiellement saponifiés, l'alcool polyvinyle, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et ses produits partiellement saponifiés), les polymères de la série des polysulfones (par exemple une polysulfone, une polyéthersulfone), le polyéthylèneglycol, 15 une polyéthylèneimine, un polyamide et un copolymère de styrène et d'anhydride maléique. Parmi ceux-ci, les dérivés cellulaires, les polymères de la série vinylique et les polymères de la série des polysulfones sont particulièrement avantageux.

20 Bien que le polytétrafluoréthylène, le polyéthylène et le polystyrène soient hydrophobes d'après la définition indiquée précédemment, ils peuvent être incorporés aux polymères considérés comme hydrophiles selon l'invention lorsque leur surface est rendue hydrophile par addition ou 25 revêtement, par exemple par un agent tensioactif ou un agent mouillant, ou par traitement par un plasma.

La couche poreuse peut avoir des propriétés de séparation ou de pelabilité destinées à faciliter la séparation de la couche poreuse du substrat. De plus, un agent de 30 démolage, destiné à accroître les possibilités de séparation ou de pelabilité, peut être ajouté à la couche poreuse.

On peut citer par exemple, comme agent de séparation ou de démolage, des composés des silicones (par exemple une huile de silicone, une résine de silicone, un polyorganosiloxane ayant un motif polyoxyalkylène), des acides gras supérieurs et leurs sels, des esters d'acides gras supérieurs, des cires (par exemple une cire végétale, telle que la cire de carnauba, une cire animale telle que la lanoline,

une paraffine telle qu'une cire de paraffine et une cire de polyéthylène) et des composés contenant du fluor (par exemple un huile fluorée ou du polytétrafluoréthylène). Ces agents de démoulage ou de séparation peuvent être utilisés 5 sous forme d'émulsions, seuls ou en combinaison.

La quantité d'agent de démoulage utilisée, pour 100 parties en poids de polymère constituant la couche poreuse, est par exemple comprise entre 0,01 et 10 parties en poids et de préférence entre environ 0,01 et 5 parties en poids 10 (notamment entre 0,1 et 2 parties), déterminée sur les matières solides.

De fines particules peuvent être incorporées à la couche poreuse pour accroître ses possibilités de séparation. Des exemples de poudre sont des poudres minérales 15 (par exemple des poudres minérales telles que la silice, le silicate de calcium, le silicate d'aluminium, le silicate de magnésium, les zéolites, les aluminosilicates de magnésium, la terre à diatomées, la terre à diatomées calcinée, le carbonate de magnésium, l'alumine, la silice, le talc, le kaolin, le kaolin délité, l'argile, l'oxyde de zinc, le 20 carbonate de calcium lourd, le carbonate de calcium léger, le carbonate de magnésium, le bioxyde de titane, l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, la 25 séricite, la bentonite et la smectite) et des poudres organiques (par exemple les poudres organiques réticulées ou non ou des particules creuses finement divisées de résine de polystyrène, de résine acrylique, de résine d'urée, de résine de mélamine et de résine de benzoguanamine). Ces 30 poudres peuvent être utilisées seules ou en combinaison. La dimension particulaire moyenne de la poudre est d'environ 1 à 30  $\mu\text{m}$  et de préférence d'environ 2 à 25  $\mu\text{m}$  (par exemple de 2 à 20  $\mu\text{m}$ ), habituellement de 5 à 25  $\mu\text{m}$  (par exemple de 10 à 25  $\mu\text{m}$ ).

35 La quantité de fines particules à utiliser est par exemple d'environ 0,05 à 10 parties en poids, de préférence d'environ 0,1 à 5 parties en poids et très avantageusement d'environ 0,15 à 3 parties en poids, déterminée sur les

matières solides pour 100 parties en poids du polymère constituant la couche poreuse.

Selon l'invention, la couche poreuse est séparable du substrat. Suivant l'application prévue, la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat est 5 avantageusement choisie dans la plage d'environ 0,01 à 4,9 N/15 mm (par exemple 0,02 à 4,9 N/15 mm), de préférence d'environ 0,01 à 1,96 N/15 mm (par exemple 0,07 à 1,96 N/15 mm), très avantageusement d'environ 0,02 à 10 1,47 N/15 mm (par exemple 0,02 à 1,37 N/15 mm), et habituellement d'environ 0,03 à 0,98 N/15 mm (par exemple 0,1 à 0,59 N/15 mm).

Selon l'invention, la feuille réceptrice d'image, après 15 la formation d'image, peut correspondre à la formule suivante (1), de préférence à la formule suivante (2) et très avantageusement à la formule suivante (3). Dans ces formules, la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat dans la zone sans image est appelée  $F_n$ , et celle de la zone d'image est appelée  $F_p$ . Les conditions 20 d'impression des images sont les mêmes que dans l'essai d'absorption d'encre des exemples décrits ultérieurement.

$$|F_p - F_n| < 1,47 \text{ N/15 mm} \quad (1)$$

$$|F_p - F_n| < 1,18 \text{ N/15 mm} \quad (2)$$

$$|F_p - F_n| < 0,89 \text{ N/15 mm} \quad (3)$$

25 La dimension moyenne des pores à la surface et dans la couche poreuse peut être sélectionnée entre environ 0,005 et 10  $\mu\text{m}$ , de préférence entre environ 0,01 et 8  $\mu\text{m}$  et très avantageusement entre environ 0,01 et 5  $\mu\text{m}$  (par exemple entre 0,01 et 3  $\mu\text{m}$ ). Une dimension moyenne de pore 30 inférieure à 0,005  $\mu\text{m}$  peut donner une absorption insuffisante de l'encre, alors qu'une dimension moyenne supérieure à 10  $\mu\text{m}$  a tendance à dégrader la résistance à l'eau ou la qualité d'impression.

35 Le degré de porosité a aussi une influence sur la capacité d'absorption d'encre de la couche poreuse. La porosité de la couche poreuse peut être sélectionnée entre environ 40 et 80 % et de préférence entre environ 42 et 75 %. Si la porosité est inférieure à 40 %, les possibilités

d'absorption d'encre de la couche sont plus mauvaises. Si elle dépasse 80 %, la résistance mécanique de la couche poreuse elle-même est réduite.

5 L'épaisseur de la couche poreuse n'est soumise à aucune restriction spécifique et on la sélectionne d'après l'utilisation prévue. L'épaisseur est sélectionnée dans la plage par exemple d'environ 1 à 100  $\mu\text{m}$  et de préférence d'environ 3 à 50  $\mu\text{m}$  (par exemple 5 à 30  $\mu\text{m}$ ). Si l'épaisseur de la couche poreuse est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , sa résistance à l'eau ne donne pas satisfaction. Si elle dépasse 100  $\mu\text{m}$ , ses propriétés de transparence, d'absorption d'encre ou autre sont détériorées.

10 15 La couche poreuse peut aussi contenir divers adjuvants classiques tels que des agents de réticulation, de durcissement, antimousse, d'augmentation des propriétés de revêtement, épaississants, lubrifiants, stabilisants (par exemple antioxydants, d'absorption des rayons ultraviolets, de stabilisation à la chaleur, stabilisant la résistance à la lumière), des colorants, des pigments, des agents antistatiques, des agents anticollage, des charges, des agents gélifiants et autres.

20 25 Support poreux  
Le support poreux n'est soumis à aucune restriction particulière. Des exemples sont des feuilles poreuses de matière plastique et des supports fibreux.

30 35 Le polymère constituant la feuille poreuse de matière plastique n'est soumis à aucune restriction particulière dans la mesure où il a une mouillabilité élevée par l'encre, et on peut utiliser diverses résines (thermoplastiques et thermodurcissables). On utilise habituellement une résine thermoplastique. Des exemples de résine thermoplastique sont énumérés dans les paragraphes concernant la couche poreuse, et sont par exemple les polymères de la série des polyesters, de la série vinylique, de la série cellulosique (dérivés de la cellulose), de la série des polycarbonates, de la série des polyamides, de la série des polysulfones, de la série des polyuréthannes et ceux qui sont dérivés des époxydes.

On peut aussi utiliser des copolymères, des mélanges de polymères et des produits réticulés correspondants. Parmi ceux-ci, on utilise de préférence, pour des raisons de résistance mécanique et d'ouvrabilité du support poreux, des polymères de la série des polyesters et notamment des polymères de la série des arylates de polyalkylène, par exemple du téréphthalate de polyéthylène. Ces polymères peuvent être utilisés seuls ou en combinaison et sous forme d'une feuille à une seule couche ou stratifiée le cas échéant.

La feuille de matière plastique poreuse peut être fabriquée par un processus de séparation de phases dans lequel un polymère subit une séparation de microphases avec des solvants bon et mauvais, une opération de mouillage dans laquelle un polymère constitue des mousse destinées à former des pores, une opération d'étirage dans laquelle le film polymère est étiré, une opération d'irradiation dans laquelle un film polymère est exposé à un rayonnement pour la formation de pores, une opération d'extraction dans laquelle un film d'un polymère ou d'un sel organique soluble dans un solvant et d'un polymère insoluble dans le solvant subit une extraction de l'ingrédient soluble dans le solvant afin que des pores se forment, une opération de frittage dans laquelle des particules polymères sont associées partiellement par fusion ou fixées par un liant, les espaces entre les particules formant des pores, ou d'autres procédés.

Des exemples de support fibreux sont une étoffe (tissu ou non-tissé) et un papier. Le support fibreux a une forme dans laquelle des fibres sont emmêlées de façon aléatoire ou ordonnée. Un papier ou un non-tissé a habituellement une structure en nappe.

Dans la mesure où l'absorption d'encre n'est pas réduite, la nature (du matériau) du tissu ou du non-tissé n'est pas soumis à une restriction particulière, et le tissu ou non-tissé peut être formé de fibres (par exemple naturelles, régénérées, de semi-synthèse, synthétiques) avec un procédé classique (par exemple, dans le cas d'un non-

tissé, par un procédé dans lequel des fibres sont mises sous forme d'une nappe et liées par thermocompression ou à l'aide d'un adhésif ou par aiguilletage).

Des exemples de fibres naturelles sont le coton, le 5 lin, la soie, la laine, et les fibres cellulosiques. Des exemples de fibres régénérées sont la rayonne (par exemple la rayonne visqueuse). Des exemples de fibres de semi-synthèse sont les fibres de la série des esters cellulosiques (par exemple les fibres d'acétate de cellulose) et 10 les fibres de la série des éthers cellulosiques (par exemple les fibres de méthylcellulose). Des exemples de fibres de synthèse sont les résines thermoplastiques telles que les 15 polyesters (par exemple le téréphthalate de polyéthylène ou de polybutylène), les résines acryliques et méthacryliques (par exemple les polyacrylates et polyméthacrylates et le polyacrylonitrile), les polycarbonates, les polyéthers, les 20 esters de polyéther, les polyamides (par exemple les "Nylon" 6 et 66), les polyimides, les polyamideimides, les polyoléfines (par exemple le polyéthylène et le polypropylène), les 25 résines vinyliques halogénées (par exemple le chlorure de polyvinyle et le chlorure de polyvinylidène) et le polystyrène, ainsi que ceux qui peuvent être obtenus à partir de 30 copolymères qui sont des combinaisons des motifs constitutifs de ces résines, leurs produits réticulés, et leurs mélanges. Des fibres sont les fibres d'ester cellulosique (par exemple d'acétate de cellulose), de polyester (par exemple de téréphthalate de polyéthylène et de polybutylène), de polyoléfine (par exemple de polyéthylène ou de polypropylène) et de polyamide. Les fibres de polyester sont particulièrement avantageuses.

La masse surfacique du tissu ou du non-tissé est par exemple supérieure ou égale à environ 50 g/m<sup>2</sup>, de préférence à 100 g/m<sup>2</sup> environ (par exemple entre 100 et 1 000 g/m<sup>2</sup> et de préférence entre environ 200 et 800 g/m<sup>2</sup>). Le diamètre moyen 35 des fibres est par exemple d'environ 0,01 à 100 µm et de préférence d'environ 0,1 à 50 µm (en particulier de 1 à 10 µm). La perméabilité à l'air est comprise entre environ

0,1 et 100  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  et de préférence entre environ 0,1 et 50  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ .

Des exemples de papier sont un papier couché (par exemple un papier sans bois, un papier "Kent" ou un papier à dessin) et un papier de synthèse.

La dimension moyenne des pores à la surface du support poreux ou dans celui-ci peut être sélectionnée dans la plage comprise entre environ 0,005 et 10  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 0,01 et 8  $\mu\text{m}$  et très avantageusement entre 0,01 et 5  $\mu\text{m}$  environ (par exemple entre 0,01 et 3  $\mu\text{m}$ ). La dimension moyenne des pores, lorsqu'elle est inférieure à 0,005  $\mu\text{m}$ , peut donner une absorption insuffisante de l'encre alors que, lorsqu'elle dépasse 10  $\mu\text{m}$ , elle a tendance à provoquer une dégradation de la résistance à l'eau ou de la qualité d'impression.

La porosité du support poreux a aussi une influence sur les possibilités d'absorption d'encre ou sur l'absorption elle-même. La porosité du support poreux peut être choisie entre environ 40 et 80 % et de préférence entre environ 42 et 75 %. Si la porosité du support est inférieure à 40 %, comme la surface d'absorption est petite, l'aptitude à l'absorption devient mauvaise alors que, si la porosité dépasse 80 %, la résistance mécanique du support poreux lui-même est détériorée.

On considère que la production d'une image comprend habituellement l'insertion du matériau résultant d'enregistrement dans une imprimante à jets d'encre, et l'épaisseur du support poreux doit alors être par exemple d'environ 20 à 200  $\mu\text{m}$  et de préférence d'environ 50 à 170  $\mu\text{m}$  et très avantageusement d'environ 80 à 150  $\mu\text{m}$ .

Le support poreux doit avoir au moins une surface poreuse, et il peut être formé d'un stratifié comprenant une feuille de papier ou de matière plastique comme substrat et une couche poreuse collée sur la feuille.

Le support poreux peut aussi comprendre divers adjuvants classiques tels que des agents de réticulation, de durcissement, antimousse, d'augmentation des propriétés de revêtement, épaisseurs, lubrifiants, stabilisants (par

exemple antioxydants, d'absorption des rayons ultraviolets, de stabilisation à la chaleur, stabilisant la résistance à la lumière), des colorants, des pigments, des agents anti-statiques, des agents anticollage, des charges, des agents gélifiants et autres.

5 Acide organique

La feuille réceptrice d'image (matière de formation d'image) selon l'invention contient un acide organique dont la solubilité, dans 100 g d'eau à 20 °C, est comprise entre 10 environ 0,1 et 2 g et de préférence entre environ 0,01 et 1,5 g. L'incorporation de cet acide organique augmente la netteté (qualité d'impression) des images.

15 Lorsque la couche poreuse est constituée du support poreux précité, l'acide organique peut être appliquée à une face au moins du support. L'application de l'acide organique au support poreux non seulement accroît la netteté (qualité d'impression des images), mais assure aussi la production de matériaux récepteurs d'image de bonne texture.

20 Des exemples d'acide organique sont les acides polycarboxyliques organiques (par exemple les acides polycarboxyliques organiques ayant 8 à 12 atomes de carbone et leurs anhydrides, tels que l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphthalique, l'acide téréphthalique, l'acide trimellitique et l'acide 25 pyromellitique), les acides sulfoniques aromatiques (par exemple les acides sulfoniques aromatiques ayant 6 à 10 atomes de carbone, tels que les acides benzènesulfonique, o-toluenesulfonique, m-toluenesulfonique, p-toluenesulfonique, naphtalène- $\alpha$ -sulfonique, et natphtalène- $\beta$ -sulfonique), les acides polycarboxyliques alicycliques (par 30 exemple les acides polycarboxyliques alicycliques ayant 8 à 10 atomes de carbone tels que l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et l'acide tétrahydrophthalique), les acides polycarboxyliques hétérocycliques (par exemple les acides pyridinecarboxylique, pyridinetricarboxylique et pyridinetétracarboxylique), et les acides polycarboxyliques aliphatiques (tels que les acides polycarboxyliques aliphatiques saturés ayant 2 à 10 atomes de carbone, tels que les acides 35

glutarique, adipique, subérique et sébacique, et les acides polycarboxyliques aliphatiques insaturés tels que l'acide itaconique). Parmi ces acides organiques, les acides polycarboxyliques aromatiques, notamment les acides dicarboxyliques aromatiques (par exemple les acides phtaliques tels que l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique et leurs dérivés, notamment l'acide phtalique) sont préférables.

L'acide organique peut être utilisé sous forme d'un sel, et une partie ou la totalité du groupe carboxyle ou acide sulfonique peut former un sel avec une base. Des sels d'acide organique sont des sels avec des bases minérales (par exemple d'ammonium ou de métaux alcalins, tels que le potassium et le sodium), et des sels avec des bases organiques (par exemple d'une amine tertiaire).

L'acide organique peut être incorporé à la couche poreuse ou appliqué à une surface au moins de la couche poreuse. Lorsque la couche poreuse contient l'acide organique, la teneur en acide organique, pour 100 parties en poids du polymère hydrophile, est comprise entre environ 1 et 100 parties en poids (par exemple entre 2 et 100 parties en poids) et de préférence entre 5 et 50 parties en poids et très avantageusement entre 10 et 30 parties en poids environ.

Dans le cas où l'acide organique est appliqué à la surface de la couche poreuse (par exemple de support poreux tel qu'un non-tissé), sa quantité après séchage peut être d'environ 0,05 g/m<sup>2</sup> ou plus (par exemple entre 0,05 et 1 g/m<sup>2</sup>) et de préférence d'environ 0,1 g/m<sup>2</sup> ou plus (par exemple entre 0,1 et 1 g/m<sup>2</sup>) et très avantageusement d'environ 0,2 à 0,8 g/m<sup>2</sup>.

L'acide organique peut être utilisé avec des adjuvants classiques, tels que des agents fixateurs de colorants, des agents stabilisants (par exemple des antioxydants, des agents absorbant l'ultraviolet, des agents stabilisants à la chaleur, des agents stabilisants à la lumière), des liants (notamment des résines hydrophiles insolubles dans l'eau telles que des esters cellulosiques, des polyesters, des

5 résines acryliques, des polyamides, des polysulfones, ou des polyuréthannes), des agents colorants, antistatiques, anti-mousse, augmentant l'aptitude au revêtement, épaississants, lubrifiants, des colorants, des pigments, des agents anti-collage, des charges, et des agents gélifiants.

Procédé de production

10 La feuille réceptrice d'image selon l'invention est fabriquée à l'aide d'une couche poreuse du matériau de la feuille réceptrice d'image qui contient l'acide organique indiqué. Par exemple, l'incorporation d'acide organique à la couche poreuse peut être réalisée dans un procédé au cours duquel la couche poreuse est formée à l'aide d'un agent de dopage contenant l'acide organique, ou un procédé dans lequel l'acide organique est appliqué sur la couche poreuse.

15 Le procédé dans lequel la couche poreuse est formée à l'aide d'un agent de dopage contenant l'acide organique est utile pour la fabrication d'une feuille réceptrice d'image qui est un stratifié composé d'un substrat et d'une couche poreuse.

20 L'acide organique est appliquée sur la couche poreuse par exemple par dépôt d'un agent de revêtement qui contient l'acide organique sur une face au moins de la couche poreuse (la couche poreuse d'un stratifié ou le support poreux) et par séchage ou par immersion de la couche poreuse dans 25 l'agent de revêtement, avant séchage.

La couche poreuse du stratifié peut être fabriquée dans une opération de séparation de phases dans laquelle un polymère subit une séparation de microphases à l'aide de solvants bon et mauvais, un procédé de formation d'une mousse d'un polymère, un procédé d'étirage d'un film polymère, un procédé d'irradiation dans lequel un film polymère est exposé à un rayonnement destiné à former des pores, un procédé d'extraction dans lequel un film d'un polymère ou d'un sel organique soluble dans un solvant et 30 d'un polymère insoluble dans le solvant subit une extraction d'un ingrédient soluble dans le solvant pour la formation de pores, un procédé de frittage dans lequel les particules polymères sont partiellement associées par fusion ou fixées 35

par un liant pour l'utilisation des espaces formés entre les particules sous forme de pores, ou par d'autres procédés.

Parmi ces procédés, le procédé de séparation de phases dans lequel un polymère subit une séparation de microphases avec des solvants bon et mauvais est utilisé de préférence, ce procédé comprenant un procédé de conversion en phase sèche (procédé dans lequel un agent de dopage essentiellement composé d'un polymère, d'un bon solvant du polymère et d'un mauvais solvant du polymère ayant une température 5 d'ébullition supérieure à celle du bon solvant, est déposé sur un substrat et séché afin qu'il forme une couche poreuse) et un procédé de conversion en phase humide (un procédé dans lequel un agent de dopage contenant au moins le polymère précité et un bon solvant de celui-ci est coulé ou 10 déposé sur un substrat, et le substrat résultant est immergé dans un mauvais solvant du polymère afin qu'il provoque une séparation des phases et forme une couche poreuse). Le 15 procédé de conversion en phase sèche est utilisé de préférence car il convient bien à la production en grande 20 série.

D'autres détails du procédé de production par la conversion en phase sèche sont indiqués dans la suite. Un agent de dopage, composé d'un polymère, d'un bon solvant de celui-ci, et d'un mauvais solvant, ayant une température 25 d'ébullition supérieure à celle du bon solvant, est déposé sur un substrat. Après séchage, le bon solvant dont la température d'ébullition est basse s'évapore avant le mauvais solvant. A ce moment, lorsque l'évaporation du bon solvant se déroule, la solubilité du polymère diminue et le 30 polymère forme des micelles et se sépare de la phase du mauvais solvant. En outre, lorsque l'évaporation du mauvais solvant progresse, les micelles sont mises en contact mutuel pour former une structure en réseau ou en nappe et, à la fin 35 de l'évaporation du mauvais solvant, la couche poreuse est formée.

Le bon solvant est sélectionné en fonction de la nature du polymère. Des exemples de bon solvant sont des cétones (par exemple les dialkylcétones ayant 3 à 6 atomes de

carbone, telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylbutylcétone et la méthylisobutylcétone et la cyclohexanone), des esters (par exemple des formiates d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels que le formiate d'éthyle, les acétates d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone tels que les acétates de méthyle, d'éthyle et de butyle, ainsi que le propionate d'éthyle et le butyrate d'éthyle), des éthers (par exemple des éthers ayant 4 à 6 atomes de carbone sous forme cyclique ou en chaîne, tels que le 1,4-dioxane, le tétrahydrofurane, le tétrahydropyran, l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique et le diméthoxyéthane), les "Cellosolves" (par exemple les "Cellosolves" alkyliques à 1 à 4 atomes de carbone, notamment méthyllique, éthylique et butylique), les acétates de "Cellosolve" (tels que les acétates de "Cellosolve" alkyliques ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels que les acétates de méthyl-"Cellosolve" et éthyl-"Cellosolve"), les hydrocarbures aromatiques (par exemple le benzène, le toluène et le xylène), les hydrocarbures halogénés (par exemple le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthylène), des amides (par exemple le formamide, l'acétamide, le N-méthylformamide, le N-méthylacétamide, N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide), des sulfoxydes (par exemple le diméthylsulfoxyde), des nitriles (par exemple l'acétonitrile, le propionitrile, le butyronitrile, le benzonitrile), des acides organiques (tels que les acides formique, acétique et propionique), des anhydrides d'acides organiques (par exemple les anhydrides maléique et acétique) et leurs mélanges. Par ailleurs, le bon solvant [par exemple un alcool inférieur (par exemple les alcools d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, et le butanol ainsi que le diacétonealcool), des cycloalcanols (par exemple les cycloalcanols ayant 4 à 8 atomes de carbone qui peuvent être substitués par un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tel que le cyclopentanol, le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, le diméthylcyclohexanol)] est un mauvais solvant pour certaines

résines. Le bon solvant peut contenir un composé nitré (par exemple le nitrométhane, le nitroéthane, le nitropropane).

Plus concrètement, dans le cas de l'utilisation de l'acétate de cellulose comme polymère, un bon solvant 5 préféré est choisi parmi l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, le dioxane, le diméthoxyéthane, le méthyl- "Cellosolve", l'acétate de méthyl- "Cellosolve" et leurs mélanges. L'acétone est particulièrement avantageux.

L'expression "mauvais solvant" désigne un solvant dont 10 la solubilité dans le polymère à utiliser est faible ou nulle, et aucune restriction spécifique ne s'applique au solvant pourvu que sa température d'ébullition soit supérieure à celle du bon solvant. Des exemples de mauvais solvant sont l'eau, des esters (par exemple les formiates 15 d'alkyle ayant 5 à 8 atomes de carbone tels que le formiate d'amyle et le formiate d'isoamyle, les esters alkyliques ayant 6 à 10 atomes de carbone d'acide carboxylique aliphatische ayant 2 à 4 atomes de carbone, qui peuvent comporter un groupe alcoxylé ayant 1 à 4 atomes de carbone, tel que 20 l'acétate d'amyle, l'acétate d'hexyle, l'acétate d'octyle, l'acétate de 3-méthoxybutyle, l'acétate de 3-hétoxybutyle, le butylpropionate et le 3-méthoxybutylpropionate, des benzoates d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels que les 25 benzoates de méthyle, d'éthyle et de propyle), des alcools (par exemple des alcools ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'alcool amylique ou un alcool hétérocyclique), des polyols aliphatiques (par exemple l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le polyéthylèneglycol et le glycérol), et leurs mélanges.

30 Plus concrètement, lorsqu'on utilise de l'acétate de cellulose comme polymère, le mauvais solvant préféré est le formiate d'amyle, la cyclohexanone, la méthylcyclohexanone, le benzoate d'éthyle ou leurs mélanges. La cyclohexanone est particulièrement avantageuse.

35 Les proportions du bon solvant et du mauvais solvant dans l'agent de dopage ne présentent aucune restriction particulière dans la mesure où une solution homogène du polymère se forme, et les proportions sont avantageusement

5 sélectionnées en fonction par exemple de la porosité de la couche poreuse voulue. Habituellement, la proportion du mauvais solvant est sélectionnée dans la plage allant, pour 100 parties en poids du bon solvant, d'environ 0 à 300 parties en poids et de préférence d'environ 3 à 250 parties en poids, et très avantageusement d'environ 5 à 250 parties en poids.

10 Suivant le degré de polymérisation du polymère, la teneur en polymère de l'agent de dopage est sélectionnée dans la plage comprise entre 1 et 30 % en poids environ et de préférence entre 1 et 25 % en poids environ, et en particulier entre 3 et 20 % en poids environ (par exemple entre 3 et 15 % en poids).

15 Des adjuvants classiques, tels que des agents antimousse, des agents accroissant l'aptitude au revêtement, des agents épaississants, des agents stabilisants à la chaleur, des lubrifiants, des agents absorbant l'ultraviolet, des agents antistatiques et des agents anticollage peuvent être ajoutés à l'agent de dopage, à moins que les caractéristiques nécessaires selon l'invention ne soient affectées 20 de manière nuisible.

25 Le polymère, le bon solvant et le mauvais solvant sont mélangés de manière classique afin que le polymère soit ajouté et dissous dans le bon solvant, puis le mauvais solvant est ajouté et mélangé au mélange résultant par agitation.

30 L'application de la couche poreuse au substrat ne présente aucune restriction particulière, et on peut utiliser un procédé bien connu, tel que le revêtement au cylindre, le revêtement par un couteau pneumatique, le revêtement par une lame ou par une tige ou une barre ou l'enduisage.

35 Le procédé de séchage de la couche poreuse n'est soumis à aucune restriction particulière. Lors de l'utilisation du procédé de conversion en phase sèche, il faut que la température et la pression de vapeur d'eau soient réglées afin que d'abord le bon solvant s'évapore afin que le polymère forme des micelles, puis que le mauvais solvant

s'évapore afin que les micelles soient mises en contact mutuel et forment une structure en réseau.

5 Dans la feuille réceptrice d'image, la couche poreuse peut être formée sur une seule face ou sur les deux faces du substrat. La couche poreuse peut être formée par revêtement du substrat par un agent de dopage contenant un polymère et par formation de pores dans la couche résultante dans une étape de formation de film ou le substrat peut être collé à la couche poreuse préparée séparément, par exemple par une 10 conversion en phase sèche.

15 Lorsqu'un substrat transparent est utilisé pour la fabrication de la feuille réceptrice d'image, il est préférable que le substrat soit transparent aux rayons visibles, et le coefficient de transmission de lumière peut être sélectionné, à une longueur d'onde de 400 nm, entre une valeur qui n'est pas inférieure à 45 % (par exemple entre 45 et 100 %) et de préférence comprise entre environ 60 et 100 % (par exemple entre 70 et 100 %). Suivant l'application prévue, un substrat non transparent peut être utilisé.

20 Dans l'application d'un acide organique à la couche poreuse, l'agent de revêtement contenant l'acide organique est déposé de la même manière que la couche poreuse est appliquée ou par une technique connue sous le nom de dépôt par pulvérisation. L'acide organique peut être appliqué à la 25 couche poreuse par immersion. Le solvant de l'agent de revêtement n'est soumis à aucune restriction particulière, et sa sélection dépend de la nature de l'acide organique, etc. Des exemples de solvant sont des alcools (par exemple des alcools alkyliques ayant 1 à 4 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le butanol), les cétones (par exemple les cétones dialkyliques ayant 1 à 30 4 atomes de carbone, telles que l'acétone et la méthyl-éthylcétone), les esters (par exemple les formiates d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone tels que le formiate d'éthyle), les éthers (tels que les éthers cycliques ou à 35 chaîne ayant 4 à 6 atomes de carbone, notamment le 1,4-dioxane et le tétrahydrofurane, les "Cellosolves", (par exemple les "Cellosolves" d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de

carbone, tels que le méthyl- "Cellosolve" et l'éthyl- "Cellosolve") et les hydrocarbures aromatiques (tels que le benzène, le toluène et le xylène). Les solvants peuvent être utilisés sous forme d'un mélange. En outre, le solvant de l'agent de revêtement peut contenir de l'eau. La concentration d'acide organique de l'agent de revêtement est telle que le rapport pondéral acide organique/solvant est compris entre environ 0,1/99,9 et 10/90 (par exemple entre 0,1/99,9 et 20/80) et de préférence entre 1/99 et 10/90.

10 Feuille réceptrice d'image et procédé de formation d'image

15 Comme la feuille réceptrice d'image selon l'invention a d'excellentes propriétés d'absorption d'humidité, on peut l'utiliser comme matière de formation d'image ou feuille réceptrice d'image pour une impression à jets d'encre dans laquelle des gouttelettes d'encre (par exemple à base aqueuse à pigment ou colorant) sont projetées contre le matériau. Bien que la feuille réceptrice d'image selon l'invention puisse être utilisée à l'intérieur ou à l'extérieur, lors d'une utilisation à l'extérieur, on utilise en général des encres à base aqueuse à pigment, du fait de leur durabilité.

20 La feuille réceptrice d'image constituée par le stratifié décrit précédemment en particulier donne des images de bonne qualité, car les encres appliquées à la surface du matériau d'enregistrement sont absorbées facilement et avec sécurité par la couche poreuse et retenues par celle-ci, si bien que les encres ne stagnent pas à la surface en restant collantes pendant une longue période, et que les encres ne peuvent pas couler ou se mélanger. En conséquence, la 25 feuille réceptrice d'image constituée du stratifié précité est particulièrement utile comme feuille pour rétroprojecteur ou feuille pour images de haute qualité qui doivent être transparentes ou avoir une surface brillante.

30 La feuille réceptrice d'image comprenant le support poreux décrit précédemment convient à des applications qui nécessitent une certaine texture (douceur), telles que les drapeaux, les bannières et les rideaux de magasins.

5 Selon l'invention, des images sont produites par enregistrement d'images ou de caractères sur la couche poreuse de la feuille réceptrice d'image constituée par le stratifié, puis par séparation de la couche poreuse du substrat par pelage. Lors de l'enregistrement d'images selon l'invention, la couche poreuse peut être séparée du substrat, et la dissociation de la couche poreuse du substrat augmente la netteté, la reproductibilité des couleurs et la transparence des images enregistrées sur la couche poreuse.

10 La production d'une image peut être exécutée par enregistrement de l'image ou des caractères sur la couche poreuse de la feuille réceptrice d'image, par collage d'une feuille de revêtement sur la couche poreuse, et par séparation de ces deux éléments du substrat. Le film du substrat 15 décrit précédemment, notamment un film transparent, peut être utilisé comme feuille de couverture. Dans l'opération d'enregistrement d'image selon l'invention, comme la couche poreuse peut être séparée du substrat, on peut prévoir un report régulier de la couche poreuse. En particulier, une 20 feuille présentant une petite différence de résistance d'adhérence entre la région formant l'image et la région ne formant pas d'image présente d'excellentes propriétés de dissociation. En outre, l'utilisation de la couche poreuse séparée d'un substrat ayant une résistance à l'eau relativement faible par pelage avec la feuille de couverture (par exemple une feuille de couverture ayant une couche poreuse collée de manière que la couche poreuse soit tournée vers l'intérieur) rend la feuille résultante réceptrice d'image 25 apte aux applications à l'extérieur, qui nécessitent une grande résistance à l'eau.

30 L'invention concerne une feuille réceptrice d'image d'enregistrement qui possède un excellent brillant de surface et d'excellentes propriétés de netteté des images enregistrées et de reproductibilité des couleurs, avec 35 d'excellentes propriétés d'absorption d'encre et de résistance au collage. En outre, l'invention concerne un matériau récepteur d'image qui a d'excellentes propriétés non seulement d'absorption d'encre et de collage mais aussi de

texture. En outre, on peut obtenir selon l'invention une feuille réceptrice d'image qui donne des images ayant d'excellentes propriétés de résistance à l'eau et aux intempéries. L'invention concerne aussi une feuille réceptrice d'image ayant une résistance d'adhérence convenable entre la couche poreuse et un substrat et ayant une excellente aptitude à la séparation (facilité de dissociation).

#### EXEMPLES

Les exemples qui suivent permettent une description plus détaillée de l'invention et ne doivent pas être considérés comme limitant la portée de l'invention.

Le terme "partie" et le signe "%" désignent la proportion en poids sauf indication contraire. Les feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples et exemples comparatifs ont subi une évaluation de leurs propriétés d'absorption d'encre, de résistance à l'eau, de définition de l'image (netteté des images), de résistance au collage et de résistance d'adhérence par les méthodes suivantes.

#### Absorption d'encre

Des images en à-plat ayant chacune une couleur cyan, jaune et magenta, formées d'encre à base aqueuse du type à pigments correspondants, ont été imprimées individuellement sur les feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples et exemples comparatifs à l'aide d'une imprimante à jets d'encre ("Master Jet-JC2008" fabriquée par Graphtech, Co. Ltd.). Après impression, une feuille de papier de copie PPC a été placée sur la partie imprimée, à des intervalles synchronisés, et une charge ( $2,45 \text{ N/cm}^2$ ) a été appliquée au papier pendant 10 s. Ensuite, le papier de copie a été séparé par pelage et examiné visuellement pour la détermination du degré de report et on a mesuré le temps nécessaire pour que le papier de copie soit débarrassé de la partie reportée.

#### Résistance à l'eau-1

Des images ont été imprimées de la même manière que pour l'essai d'absorption d'encre sur les feuilles d'enregistrement (ou de formation d'image) obtenues dans les exemples et exemples comparatifs. Ensuite, la partie

imprimée a été essuyée par un tampon suffisamment imprégné d'eau sur trois courses alternatives à 25 °C, et le degré de salissure par l'encre du tampon a été évalué avec les critères suivants :

5           A : le tampon n'a pas été taché  
          B : le tampon a été légèrement taché par l'encre et la partie imprimée a été atténuée  
          D : suppression totale de la couche de la zone essuyée

Résistance à l'eau-2

10         Des images ont été imprimées de la même manière que dans l'essai d'absorption d'encre sur les feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples et exemples comparatifs. Après immersion dans l'eau à température ambiante pendant 24 h, l'aspect extérieur a été examiné visuellement 15 avec les critères suivants :

B : aucun effet  
C : la partie imprimée est légèrement dissoute  
D : la plus grande partie de la région imprimée est dissoute

20         Netteté des images (définition d'image)

25         A l'aide d'une imprimante à jets d'encre ("Master Jet-JC2008", fabriqué par Graphtech, Co. Ltd.), un trait magenta (largeur 100 µm) a été imprimé sur une base jaune sur chacune des feuilles d'enregistrement (de formation d'image) des exemples et exemples comparatifs, et ces points ont été observés au microscope avec un grossissement de 50 et ont été évalués avec les critères suivants :

30         A : faible maculage des points  
          B : léger maculage des points, la dimension réelle des points dépassant 120 µm  
          D : maculage des points, la limite entre les points voisins jaune et magenta ne pouvant pas être discernée

Résistance au collage

35         Deux feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples et exemples comparatifs au moins ont été empilées et ont pu reposer un jour sous une charge de 0,392 N/cm<sup>2</sup> à une température de 40 °C et une humidité de 90 % d'humidité

relative. La résistance au collage a été évaluée avec les critères suivants :

A : pas de matage ni de collage

B : matage observé mais sans collage

5 D : collage

Résistance d'adhérence

Un ruban adhésif de "Cellophane" a été collé sur la couche poreuse de chacune des feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples et exemples comparatifs, et la 10 feuille a été découpée en échantillons de 15 mm de largeur. La résistance d'adhérence a été déterminée pour une résistance au pelage de 200 mm/min avec un appareil d'essais de traction "Tensilon UCT-5T" de Orientech Co. Ltd.

Exemple 1

15 La solution suivante a de résine a été déposée d'un côté d'une feuille d'un papier PPC qui peut être adapté à l'impression à jets d'encre ("FC dream" fabriqué par Kishu Seishi K.K.) et séchée à 70 °C pendant 5 min afin qu'elle donne une couche poreuse de 8 µm dans laquelle des pores de 20 dimension moyenne égale à 1 µm étaient présents sous forme dense. Les résultats d'évaluation de la feuille d'enregistrement obtenue sont indiqués dans le tableau 1.

Solution de résine a

25 La solution de résine a a été préparée par addition de 2 parties d'acide phthalique et 100 parties de cyclohexanol dans 100 parties d'une solution dans l'acétone contenant de l'acétate de cellulose (degré moyen d'acétylation 55 %, degré moyen de polymérisation 170) à une concentration de 10 %.

30 Exemple 2

La solution suivante de résine b a été déposée sur une face d'une feuille de papier "Kent" ("White Excel Kent" fabriqué par Tokushuseishi K.K.) et séchée à 70 °C avec une humidité relative de 90 % pendant 1,5 min, puis à 120 °C 35 pendant 3 min pour l'obtention d'une couche poreuse de 7 µm d'épaisseur dans laquelle les pores avaient une dimension moyenne de 0,3 µm et étaient présents sous forme dense. Les

résultats d'évaluation de la feuille d'enregistrement obtenue sont indiqués dans le tableau 1.

Solution de résine b

La solution de résine b a été préparée par addition de 5 2 parties d'acide phtalique et 15 parties d'acétate de 3-méthoxybutyle à 100 parties d'une solution dans le N,N-di-méthylformamide contenant un copolymère d'acrylonitrile (AN) et de vinylpyrrolidone (VP) ("DUY", rapport molaire 10 AN/VP = 0,98/0,02 fabriqué par Daicel Chemical Industries, Ltd.) à une concentration de 10 %.

Exemple 3

La solution suivante de résine c a été déposée sur une 15 face d'une feuille de papier à dessin ("Npi Dullart" fabriqué par Tokushuseishi K.K.) et séchée à une température de 60 °C et à une humidité relative de 95 % pendant 1,5 min, puis à 120 °C pendant 3 min pour l'obtention d'une couche poreuse de 11 µm d'épaisseur dans laquelle des pores de dimension moyenne égale à 0,6 µm étaient présents sous forme dense. Les résultats d'évaluation de la feuille d'enregistrement obtenue sont indiqués dans le tableau 1.

Solution de résine c

La solution de résine c a été préparée par addition de 1,2 partie d'acide p-toluenesulfonique et 15 parties 25 d'acétate de 3-méthoxybutyle à 100 parties d'une solution dans le N,N-diméthylformamide contenant du polyméthacrylate de méthyle (fabriqué par Scientific Polymer Products) à une concentration de 10 %

Exemple comparatif 1

Une solution aqueuse à 18 % d'alcool polyvinyle 30 modifié ("OKS-7158G" fabriqué par Nippon Gosei Kagaku) a été déposée sur une face d'un film de téraphthalate de polyéthylène de 100 µm d'épaisseur ("Merinex 339" fabriqué par Dupon Japan) et séchée à 120 °C pendant 5 min pour la formation d'une couche réceptrice d'image de 15 µm. Les 35 résultats d'évaluation de la feuille d'enregistrement obtenue sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. comp. 1
Absorption d'encre	1 min ou moins	1 min ou moins	1 min ou moins	3 min
Résistance à l'eau-1	A	A	A	D
Définition d'image	A	A	A	B
Résistance au collage	A	A	A	D
Résistance entre les couches	0,3 N /15 mm	0,5 N /15 mm	0,4 N /15 mm	-

Exemple 4

La résistance d'adhérence ( $F_p$ ) a été mesurée après l'enregistrement d'image sur la feuille d'enregistrement obtenue dans l'exemple 1, de la même manière que dans l'essai d'absorption d'encre. Le résultat est indiqué dans le tableau 2 avec la résistance d'adhérence ( $F_n$ ) mesurée auparavant. Les images, de couleur cyan, magenta et jaune, ont toutes montré la même tendance, si bien qu'on a utilisé des données d'image de couleur cyan à titre représentatif (dans la suite, la même remarque s'applique sauf indication contraire).

La couche poreuse imprimée de la feuille a alors été collée à une feuille protectrice de surface ("LAG Protect G055AV50", à laquelle est appliqué un adhésif, fabriquée par Sakurai K.K.). Ensuite, la feuille de protection de surface combinée à la couche poreuse a été séparée par pelage de la feuille d'enregistrement. Après pelage, la couche poreuse a été séparée nettement du substrat sans presqu'aucune résistance. Le résultat de l'essai de résistance à l'eau 2 est indiqué dans le tableau 2.

Exemple 5

Après impression d'images sur la feuille d'enregistrement obtenue dans l'exemple 2 de la même manière que pour l'essai d'absorption d'encre, la résistance d'adhérence ( $F_p$ ) a été mesurée. Le résultat est indiqué dans le tableau 2 avec la résistance d'adhérence ( $F_n$ ) mesurée auparavant.

Ensuite, la couche poreuse imprimée de la feuille a été collée à une surface de protection de surface ("LAG Protect G055AV50" à laquelle est appliquée un adhésif, fabriquée par Sakurai K.K.). Ensuite, la feuille de protection de surface combinée à la couche poreuse a été séparée par pelage de la feuille d'enregistrement. Après pelage, la feuille poreuse a été séparée nettement du substrat sans presqu'aucune résistance. Le résultat de l'essai de résistance à l'eau 2 est indiqué dans le tableau 2.

10 Exemple 6

Après impression d'images sur la feuille d'enregistrement obtenue dans l'exemple 3 de la même manière que pour l'essai d'absorption d'encre, la résistance d'adhérence ( $F_p$ ) a été mesurée. Le résultat est indiqué dans le tableau 2 avec la résistance d'adhérence ( $F_n$ ) mesurée auparavant.

15 Ensuite, la couche poreuse imprimée de la feuille a été collée à une surface de protection de surface ("LAG Protect G055AV50" à laquelle est appliquée un adhésif, fabriquée par Sakurai K.K.). Ensuite, la feuille de protection de surface combinée à la couche poreuse a été séparée par pelage de la feuille d'enregistrement. Après pelage, la feuille poreuse a été séparée nettement du substrat sans presqu'aucune résistance. Le résultat de l'essai de résistance à l'eau 2 est indiqué dans le tableau 2.

20 25 Tableau 2

	$F_p/F_n/F_p-F_n$ (N/15 mm)	Résistance à l'eau 2
Ex. 1	0,7/0,3/0,4	D
Ex. 2	0,5/0,5/0	D
Ex. 3	0,5/0,4/0,1	D
Ex. 4	0,7/0,3/0,4	B
Ex. 5	0,5/0,5/0	B
Ex. 6	0,5/0,4/0,1	B

30 35 Le tableau 2 indique les résultats de l'essai de résistance à l'eau 2 effectué sur les feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples 1 à 3. Dans la comparaison de ces feuilles d'enregistrement, les résultats

obtenus avec les exemples 4 à 6 indiquent une résistance à l'eau remarquablement élevée. Ainsi, les feuilles d'enregistrement obtenues dans les exemples 4 à 6 avaient une résistance à l'eau suffisamment élevée pour être utilisées 5 à l'extérieur comme matériaux de panneaux d'affichage.

Exemple comparatif 2

Un agent de revêtement composé de 100 parties d'une solution aqueuse, contenant un alcool polyvinyle modifié ("OKS-7158G" de Nippon Gosei Kagaku K.K) à une concentration de 15 % et 1,5 partie d'acide maléique, a été déposé sur une 10 face d'une feuille de papier synthétique de téréphtalate de polyéthylène de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ("Crysper" de Toyo Boseki K.K.) et séché à 120 °C pendant 5 min pour la formation d'une couche d'absorption d'encre de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. 15 Ensuite, un agent de dopage composé de 100 parties d'une solution dans l'acétone, contenant de l'acétate de cellulose (degré moyen d'acétylation 55 %, degré moyen de polymérisation 170) à une concentration de 10 % et de 100 parties de cyclhexanol, a été déposé et séché pendant 3 min 20 en atmosphère à 80 °C et 90 % d'humidité relative pour la formation d'une couche poreuse de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans laquelle des pores de dimension moyenne égale à 0,9  $\mu\text{m}$  étaient présents sous forme dense.

La mesure a montré que la résistance d'adhérence (Fn) 25 entre la couche poreuse et la couche d'absorption d'encre était de 0,7 N/15 mm.

L'absorption d'encre de la feuille d'enregistrement a été évaluée, et on constaté que l'encre séchait en 1 min. Une tentative de collage de la couche poreuse à un film 30 protecteur, tel qu'indiqué dans l'exemple 4, a donné une rupture de la cohésion de la couche poreuse, l'image imprimée étant éclaircie. En conséquence, il a été impossible de mesurer la résistance d'adhérence Fp. Ceci est probablement dû au fait que, après impression, le solvant 35 des encres contenant le pigment et le fluide de l'alcool polyvinyle modifié ont coulé dans la couche poreuse, sans distinction entre la couche poreuse et la couche d'absorption d'encre.

Exemple 7

5 L'agent suivant de revêtement a été déposé sur une face d'une étoffe de polyester de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (masse surfacique 92,3 g/m<sup>2</sup>) et séché à 80 °C pendant 5 min pour la formation d'un matériau récepteur d'image, 2,1 g/m<sup>2</sup> d'acide phtalique étant appliqués (déterminé sur les matières sèches). Les résultats d'évaluation du matériau récepteur d'image sont indiqués sur le tableau 3.

Agent de revêtement a

10 Un agent de revêtement a été préparé à partir de 2 parties d'acide phtalique et 98 parties d'isopropanol formant un solvant.

Exemple 8

15 L'agent de revêtement tel que préparé précédemment a été déposé sur une face d'un non-tissé de polyester de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ("05-TH48" de Hirose Seishi K.K., densité surfacique 46,0 g/m<sup>2</sup>) et séché à 80 °C pendant 5 min pour la formation d'un matériau récepteur d'image avec application de 1,9 g/m<sup>2</sup> d'acide phtalique (déterminé sur les matières sèches). Les résultats d'évaluation de la feuille sont indiqués dans le tableau 3.

Exemple 9

25 Une solution de résine suivante b a été déposée sur une face d'une feuille d'un papier PPC destiné à l'impression à jets d'encre ("FC Dream" fabriqué par Kishu Seishi K.K.) et séchée à 70 °C pendant 5 min pour former une feuille ayant une couche poreuse de matière plastique de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ayant des pores de 1  $\mu\text{m}$  de dimension moyenne, présents sous forme dense. La feuille de matière plastique a été revêtue de l'agent de revêtement et séchée à 80 °C pendant 5 min pour la formation d'un matériau récepteur d'image sur lequel 0,5 g/m<sup>2</sup> d'acide phtalique ont été appliqués, déterminé sur les matières sèches. Les résultats d'évaluation de la feuille d'enregistrement sont indiqués dans le tableau 3.

35 Solution de résine b

La solution de résine b a été préparée par addition de 100 parties de cyclohexanol, constituant un mauvais solvant, à 100 parties d'une solution à 10 % constituée d'acétate de

cellulose, qui est un dérivé de la cellulose (degré d'acétylation 55, degré de polymérisation 170) et d'acétone constituant un bon solvant.

Exemple comparatif 3

5 L'agent de revêtement a été déposé sur une face d'un film de téréphtalate de polyéthylène de 100  $\mu\text{m}$  ("Merinex 339" fabriqué par Dupon Japan Co.) et séché à 80 °C pendant 5 min pour la formation d'un matériau avec application de 0,5 g/m<sup>2</sup> d'acide phtalique, déterminé sur les matières 10 sèches. Les résultats d'évaluation de la feuille sont indiqués dans le tableau 3.

Exemple comparatif 4

15 Une solution aqueuse à 18 % d'alcool polyvinyle ("OKS7158G" fabriqué par Nippon Gosei Kagaku K.K.) a été déposée sur l'étoffe de polyester utilisée dans l'exemple 7 et séchée à 120 °C pendant 5 min pour la formation d'une couche réceptrice d'image de 15  $\mu\text{m}$ . Les résultats d'évaluation du matériau sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3

	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. comp. 3	Ex. comp. 4
Absorption d'encre	1 min ou moins	1 min ou moins	1 min ou moins	3 min ou plus	3 min ou plus
Résistance à l'eau 2	A	A	A	-	D
Définition d'image	A	A	A	D	B
Résistance au collage	A	A	A	-	D

20 La feuille d'enregistrement de l'exemple comparatif 3 n'absorbait pas l'encre si bien qu'aucune image n'a été enregistrée sur elle. La texture des matériaux récepteurs 30 d'image des exemples après traitement est restée inchangée.

25 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux feuilles et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple non limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Feuille réceptrice d'image comportant au moins une couche poreuse, caractérisée en ce que : la couche poreuse contient un acide organique ayant une solubilité de 0,01 à 5 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C.
2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi un stratifié dans lequel la couche poreuse est formée sur une face au moins d'un substrat, et un support poreux.
- 10 3. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est un acide polycarboxylique aromatique.
4. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dimension moyenne des pores de la couche poreuse 15 est comprise entre 0,005 et 10 µm.
5. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche poreuse contient un polymère hydrophile et est disposée sur une face au moins d'un substrat.
- 20 6. Feuille selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient 1 à 100 parties en poids de l'acide organique pour 100 parties en poids du polymère hydrophile.
- 25 7. Feuille selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère hydrophile est formé d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par un dérivé de la cellulose, un polymère de la série vinylique et un polymère de la série des polysulfones.
8. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche poreuse a une structure formée par séparation de microphases à la suite d'une conversion de 30 phases.
9. Feuille réceptrice d'image, du type qui comporte un substrat et une couche poreuse formée sur une face au moins du substrat, caractérisée en ce que la couche poreuse comporte au moins un polymère choisi dans le groupe 35 constitué par un dérivé de la cellulose, un polymère de la série vinylique et un polymère de la série des polysulfones, et elle possède une structure à séparation de microphases provenant d'une conversion de phase et contient 2 à 100

parties en poids d'un acide dicarboxylique aromatique, pour 100 parties en poids du polymère.

10. Feuille selon la revendication 5, caractérisée en ce que la couche poreuse peut être séparée du substrat.

5 11. Feuille selon la revendication 5, caractérisée en ce que la résistance d'adhérence existant entre la couche poreuse et le substrat est comprise entre 0,01 et 4,9 N/15 mm.

10 12. Feuille selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle correspond à la formule suivante (1) :

$$|F_p - F_n| < 1,47 \text{ N/15 mm} \quad (1)$$

Fn étant la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat dans une zone sans image et Fp étant la résistance d'adhérence entre la couche poreuse et le substrat dans une zone formant l'image.

15 13. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche poreuse est constituée d'un support poreux, et une face au moins du support poreux contient l'acide organique.

20 14. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité d'acide organique n'est pas inférieure à 0,05 g/m<sup>2</sup>, déterminée sur les matières sèches.

25 15. Feuille selon la revendication 13, caractérisée en ce que le support poreux est choisi dans le groupe qui comprend une feuille poreuse de matière plastique et une étoffe.

16. Feuille selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'étoffe est choisie dans le groupe qui comprend les tissus et les non-tissés.

30 17. Feuille réceptrice d'image, caractérisée en ce qu'une face au moins d'une étoffe de polyester, choisie parmi les tissus et les non-tissés, contient un acide dicarboxylique aromatique en quantité comprise entre 0,05 et 1 g/m<sup>2</sup>, déterminée sur les matières sèches.

35 18. Procédé de production d'une feuille réceptrice d'image qui comporte au moins une couche poreuse, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation, à la couche poreuse d'une feuille réceptrice d'image, d'un acide

organique tel que la solubilité de l'acide organique est comprise entre 0,01 et 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend l'application d'un agent de dopage qui contient un polymère hydrophile, un bon solvant et un mauvais solvant du polymère hydrophile, et un acide organique ayant une solubilité comprise entre 0,01 et 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C, sur une face au moins d'un substrat, et la formation de la couche poreuse par conversion de phase.

10 20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend, après l'application d'un agent de dopage contenant un polymère hydrophile, un bon solvant et un mauvais solvant du polymère hydrophile, sur une face au moins du substrat, la formation de la couche poreuse par conversion de phase de l'agent de dopage, l'application d'un agent de revêtement contenant l'acide organique ayant une solubilité comprise entre 0,01 et 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C sur la couche poreuse, et l'extraction d'un solvant de l'agent de revêtement.

15 20 21. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend l'application de l'acide organique de solubilité comprise entre 0,01 et 2 g dans 100 g d'eau à 20 °C sur une face au moins d'un support poreux.

25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'acide organique est appliqué au support poreux par un procédé choisi parmi un procédé d'application d'un agent de revêtement contenant l'acide organique et un procédé d'immersion du support poreux dans l'agent de revêtement.

30 23. Procédé de formation d'une image, caractérisé en ce qu'il comprend la formation d'une image sur une couche poreuse d'une feuille réceptrice d'image selon la revendication 5, et la séparation de la couche poreuse d'un substrat.

35 24. Procédé de formation d'une image, caractérisé en ce qu'il comprend la formation d'une image sur une couche poreuse d'une feuille réceptrice d'image selon la revendication 5, le collage d'une feuille de revêtement sur la

feuille poreuse, et la séparation de la feuille de revêtement et de la couche poreuse d'un substrat.

25. Procédé selon l'une des revendications 23 et 24, caractérisé en ce que l'image est enregistrée par une encre

5 à base aqueuse.